

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-62244

(P2001-62244A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 1 D 53/34		B 0 1 D 53/34	A
53/81		B 0 1 J 19/08	F
53/68		B 0 1 D 53/34	1 3 4 A
B 0 1 J 19/08			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-220782(P2000-220782)	(71) 出願人	500213258 エイエスエム マイクロケミストリ オー ワイ フィンランド国. エフアイエヌ-02631
(22) 出願日	平成12年7月21日 (2000.7.21)		エスポー, ビー. オー. ボックス 132
(31) 優先権主張番号	9 9 1 6 2 8	(72) 発明者	スヴェン リンドフォルス フィンランド国. エフアイエヌ-02230
(32) 優先日	平成11年7月20日 (1999.7.20)		エスポー, ヌオッタミエヘンティエ 8
(33) 優先権主張国	フィンランド (F I)	(72) 発明者	ヤーッコ ヒュヴェリネン フィンランド国. エフアイエヌ-02320
			エスポー, ヘイモランティエ 6
		(74) 代理人	100064447 弁理士 岡部 正夫 (外11名)

(54) 【発明の名称】 気体から物質を除去するための方法と装置

(57) 【要約】

【課題】 気相反応装置から排出される気体から物質を除去するための方法と装置を提供すること。

【解決手段】 特に本発明は、ALCVD反応プロセスから排出される気体の中に含まれる物質を除去するための方法であって、気体を、気相反応プロセス中に通常であるものと同じ条件に本質的に保たれた大きな表面積を有する材料に接触させること、および大きな表面積を有する材料を気体の中に含まれる物質との表面反応にさらして、大きな表面積を有する材料の表面上に固体反応生成物を形成させ、気体から物質を除去することを含む方法に関するものである。本発明は気相プロセスで生ずる廃物の量を減少させ、設備機器の損耗を減らす。



Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相反応プロセスから排出される気体の中に含まれる物質を除去するための方法であって、ALDプロセスの過剰反応物気相パルスを、気相反応プロセス中において通常である条件と同じ条件に本質的に保たれた大きな表面積を有する多孔性材料に接触させること、および大きな表面積を有する材料を気体の中に含まれる物質との表面反応にさらして、大きな表面積を有する材料の表面上に固体反応生成物を形成させ、気体から物質を除去することを含む方法。

【請求項2】 材料の表面に反応生成物を形成するために、ALDプロセスの過剰反応物気相パルスを多孔性基体と接触させることを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 多孔性材料が、多孔性グラファイト素材、多孔性セラミック、アルミナ、シリカ、およびガラスウールの群から選択された材料を含んで成る請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 少なくとも気体の一部が塩化物を含む気体である前記の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】 気相反応プロセスおよび大きな表面積を有する材料との反応が同じ反応空間内で行われる前記の請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】 大きな表面積を有する材料が、気相反応の反応空間に連結された個別の反応空間の中に置かれる請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】 気相反応プロセスから排出される気体の中に含まれる物質を除去するための装置であって、反応プロセスから下流に配置された反応ゾーンを含んで成り、大きな表面積を有して本質的に気相反応プロセス中において通常である条件と同じ条件で維持可能な多孔性材料を含んで成り、前記反応ゾーンはさらに、気相反応プロセスから排出される気体を大きな表面積を有する材料に送り込むための気体流路と、大きな表面積を有する材料から気体を排出するための排出気体流路とを含む装置。

【請求項8】 反応ゾーンが反応装置の反応シェルの内部に配置され、反応シェルの中で気相反応が行われる請求項7に記載の装置。

【請求項9】 反応ゾーンが、気相反応装置に連結され且つ同じ条件に維持された個別の反応容器の内部に配置されている請求項7に記載の装置。

【請求項10】 大きな表面積を有する材料が、多孔性グラファイト素材、多孔性セラミック、アルミナ、シリカ、およびガラスウールの群から選択される請求項7から9のいずれか一項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低圧で流れる気体などの気体中に含まれている物質の除去に関する。本発明は特に、気相反応装置から除去される気体中に存在す

る未反応の反応物および蒸気先駆物質を除去するための方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 原子層蒸着法 (ALD) においては、基体は一般には反応空間の中に位置しており、基体は少なくとも2種類の異なる反応物の交互に繰り返される表面反応を受ける。市販の技術がALCVDTMという商標でフィンランドのEspooにあるASM Microchemistry Oy社から供給されている。この方法によれば、反応物は繰り返し入れられ、各反応物は交互にそれ自体のソースから気相パルスの形で反応空間の中に入れられる。ここで気相反応物は、基体上に固体薄膜を形成することを目的として基体表面と反応することができる。

【0003】 この方法は、望みの化合物薄膜の構成要素を含むこのような出発材料を反応物として使用していわゆる化合物薄膜を作るためには最も適切なものであるが、成長元素薄膜 (growing elemental thin films) に適用することもできる。当技術分野で一般的に使用されている化合物膜の中では、電界発光表示装置に採用されるZnS膜に言及することができ、この場合は、硫化亜鉛および硫化水素を成長プロセスにおいて反応物として使用して、そのような膜をガラス基体上で成長させる。元素薄膜の中では、珪素薄膜に言及することができる。

【0004】 ALD装置は、基体の中に置くことができる反応空間と、薄膜成長プロセスにおいて使用される反応物を反応空間の中に気相パルスの形で供給することができる少なくとも2つの反応物源を含む。反応物源は、反応物流入路を介して反応空間に連結されており、流出路 (ポンプ配管) はポンプに取り付けられて薄膜成長プロセスの気体反応生成物ならびに気相の過剰反応物を除去するための反応空間に連結されている。

【0005】 廃物、すなわち反応空間から除去され排出される未反応の反応物は、ALD処理プロセスにとって重大な問題である。この未反応物がポンプ配管やポンプの中に入ると、単調で退屈な清掃が必要になり、最悪の場合にはポンプが急速に損耗する。

【0006】 気体をろ過することおよび/または気体を吸収剤に接触させることは、いくつかの支援にはなるが、両方法とも長いランには不十分であることがわかっている。ポンプを通じて廃物を除去するために高価な加熱式ポンプ配管を構築することは、問題となる廃物が、分離物質として容易にポンプ送り可能な水、塩化チタンまたは塩化アルミニウムなどの余分な量の分離先駆物質を含まないので、助けにはならない。物質が反応しているときに、低い蒸気圧を有する副生成物をポンプ配管の内部に形成するという問題が発生する。この問題は特に、反応物がプロセス温度よりも低い温度で互いに反応して不適切な反応を引き起こすときに関連している。こ

の温度では、酸塩化物が副生成物として形成されることがある。これらの副生成物が、大量の粉体を形成する。一般的には、この種の反応はポンプ配管内部で反応ゾーンとポンプ配管の温度の低い部分との間に発生する。続いて室温で高い蒸気圧を有する先駆物質が薄膜成長に適した温度でポンプに達すると、別の問題が発生する。これは、ポンプの表面における膜物質の積層という結果になることがある。形成された物質の積層は非常に磨耗し易い。これは加熱式ポンプ配管と高温乾式ポンプに伴う特定の問題である。これによって狭い許し代が塞がれることになり、これによって部品は互いに接触してポンプが壊れることになる。第3の問題は、先行した反応成分の凝縮された部分とポンプ配管における次に続くパルスの蒸気との間の反応である。これはCVD形式の物質成長と大量の粉体伝播を起させる。

【0007】上述のように、反応廃物のろ過または/および化学的処理に基づくさまざまな解決策が数十年間プロセス前配管において試行され、結果は幾分悪いものであった。形成された副生成物および粉体はフィルタを閉塞する傾向があり、低いプロセス圧力が原因で、ガス流はフィルタの網目を開いた状態に保つには弱すぎる。閉塞したフィルタは、さらに圧力低下を引き起こし、したがって源からの物質流を変化させる。プロセス圧力と気体の速度も変化する。網目から副生成物を除去するためにサイクロンおよび回転式剥離機の使用が試みられた。これらの手段によれば、固体廃物の一部を除去することはできるが、高い蒸気圧を有する先駆物質はなおポンプに到達して、そこで副生成物を生成することになる。

【0008】フィンランド特許第84980号(Planar International Oy)は、気体の流れが速度を落とし廃物の大部分が凝縮する凝縮室からなるシステムを開示している。フィルタ網目の閉塞を防止するために、フィルタユニットに入る前に余分の水をフィルタハウジングに噴射し副生成物粒子のサイズを増大させてから、回転式剥離機システムによって廃物を除去する。この装置は現況技術を明らかに改善したものであるが、まだ完全に満足できるものではない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の技術の問題点を排除して、ALD反応装置の反応ゾーンから廃物を除去するための簡単に信頼できる技術的解決策を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、反応装置または反応ゾーンから先駆物質が排出される前に、パルス投与量の余分な先駆物質のすべてを処理して最終生成物を形成するという概念に基づくものである。これによって、廃物の容積を大幅に減少することができる。ALDプロセスから生ずる先駆物質過剰分の後処理は、反応ゾーンの中に表面積の大きな(一般的には多孔性の)材料

を配置することによって行われ、この材料は先駆物質が反応室の出口に移動する間にそれらによって払われる。あるいは、反応ゾーンの外側であるが排出ポンプの前の独立した加熱された容器の中に、表面積の大きな材料を置くことができる。しかし両実施形態においては、表面積の大きな材料は表面積の大きな物質は表面における反応生成物の成長を確実にする反応ゾーンとして、本質的に成長条件(たとえば同じ圧力および温度)に保たれる。この結果、表面積の大きな材料は、その表面上に残りの最終生成物を捕らえて、気体生成物のみがポンプに入るようにする。

【0011】さらに特定すれば、本発明による気相反応プロセスから排出される気体の中に含まれる物質を除去するための方法は、主にALDプロセスの過剰反応物気相反応を、気相反応プロセス中において通常である条件と同じ条件に本質的に保たれた大きな表面積を有する多孔性材料に接触させること、および大きな表面積を有する材料を気体の中に含まれる物質との表面反応にさらして、大きな表面積を有する材料の表面上に固体反応生成物を形成させ、気体から物質を除去することを特徴とする。

【0012】本装置は、反応プロセスから下流(すなわち後)に配置された反応ゾーンを含み、反応ゾーンは、大きな表面積を有し且つ気相反応プロセス中有効である条件と同じ条件において本質的に維持可能な材料を含む。反応ゾーンはさらに、気相反応プロセスから排出された気体を表面積の大きな材料に送り込むための気体流路と、表面積の大きな物質から気体を排出するための排出路とを含む。

【0013】本発明による気相反応プロセスから排出される気体の中に含まれる物質を除去するための装置は、反応プロセスから下流に配置された反応ゾーンを含んで成り、大きな表面積を有して本質的に気相反応プロセス中において通常である条件と同じ条件で維持可能な多孔性材料を含んで成り、前記反応ゾーンはさらに、気相反応プロセスから排出される気体を大きな表面積を有する材料に送り込むための気体流路と、大きな表面積を有する材料から気体を排出するための排出気体流路とを含むことを特徴とする。

【0014】本発明によって著しい利点が得られる。たとえば、表面積の大きな材料はその表面上に過剰気体反応物の反応の最終生成物を捕らえる。このトラップの表面積は一般に大きく、平均して約10~1000m²/gであり、たとえばフットボール競技場の面積と同じ程度の表面積を有することができる。トラップは、洗浄するかまたは新しいものと取り替える前に数回使用することができる。反応空間に連結されたポンプが対処すべきものは気体状の物質のみである。なぜならばプロセスからの非形成気体副生成物のみがポンプに到達するからである。固体薄膜生成物は反応物トラップ中に完全に捕ら

えられ、このことは設備機器の損耗を著しく減少する。

【0015】本発明は一般にどのような気体反応物にも適用可能である。これは、気体反応物の反応中に腐食性であるまたは他の有害である副生成物を形成する反応には特に有利である。たとえば、好ましい一実施形態は、水と反応して金属酸化物を生成する塩化アルミニウムのような塩化物含有反応物を使用して、気相反応で生成される廃物を処理するためのものである。本発明はALDに使用されることが好ましいが、従来のCVD工程または電子ビームスパッタリング、および排出された気体反応物が実反応ゾーンの後に互いに作用する他のあらゆる気相プロセスからのオフガスを処理することに使用することもできる。しかし下記の説明では、本発明をALD法に特定して記載する。次に本発明を、いくつかの代替実施形態を図解する添付の図面を参照してさらに詳しく考察する。

【0016】

【発明の実施の形態】一般に本発明は、実反応ゾーンを離れる排出された余分の気相反応物の後反応基体を形成する大きな表面積を有する材料を、ALD反応装置の基体の直後に置くという考えに基づくものである。重要なことは、余分の物質のすべてが反応物トラップの表面に吸着でき、それから次の反応物パルスが入るとALD（原子層蒸着）の原理に従って相当する最終化合物に交換できるほど、多孔性物質の表面が大きいことである。

【0017】後反応の反応物トラップを、高温反応ゾーンにおいて、真空容器の中に置くことができ、吸込み箱の空間でさえトラップ受けのためのホルダとして使用することができる。

【0018】ALD技法による酸化アルミニウム層の成長に関する一例を挙げる。3000サイクルの Al_2O_3 プロセスにおいて、100gの $AlCl_3$ と100gの H_2O が消費される。およそ3分の1の60gが Al_2O_3 に、アルミニウム30gおよび酸素30gになり、3分の2が140gの量のHClを形成する。先駆物質の20gに等しい3分の1は基体上の薄膜生成物の成長に使用され、残りの3分の2である40gの Al_2O_3 はトラップによって捕捉されなければならない。これはラン当たり約40gの固体が捕らえられることを意味する。各ランにおいて成長した Al_2O_3 は150nmの厚さを有し、これは100ラン後にはトラップ表面上に15 μm の薄膜が成長することを意味する。トラップを通して本質的に圧力低下がないように、また次のパルスがトラップに入る前にあらゆる反応生成物を一掃することができるように細孔の寸法と経路の長さを選択することによって、トラップにおいて成長した薄膜は気体流を抑制しない。

【0019】大量の大きな分子の酸塩化物が生じて大きな表面積を有する材料の流路を閉塞することを、絶対にないようにすることが重要である。

【0020】本発明によれば、1つまたは複数のトラップブロックまたは複数のトラッププレートは、表面積が大きくて（たとえば多孔性）適当な材料であればどの材料（たとえば、多孔性グラファイト箔などのグラファイト、アルミナ（ Al_2O_3 ）またはシリカ）によっても作ることができる。さまざまなセラミック材料、たとえばハニカムセラミックおよびグラスウールなどの鉱物性物質を使用することができる。網状ガラス質炭素（Reticulated Vitreous Carbon）は適当な材料の他の例である。材料は反応ゾーンの物理的および化学的条件（反応温度および圧）に耐え得ることが必要である（材料は反応物に不活性でなければならない）。さらに材料は（酸化アルミニウムなどの）反応生成物を形成するためにその表面に気体反応物の反応を見込むように、大きな表面積を持たなければならない。一般に、トラップ材料の表面積は10乃至2000 m^2/g であり、とりわけ約100乃至1500 m^2/g である。一代替案としては、材料中へ気体反応物が浸透するのを許容し、塩酸などの副生成物は一掃され得るように表面に残る、表面を粗くした多孔性セラミック材料を有することである。多孔性材料の細孔は、次のパルスを導入する前に先のパルスの（未反応）残渣を一掃できないほど狭すぎ深すぎではない。平均して、約10～100 μm 程度の孔サイズを有する細孔が特に有望である。

【0021】本発明によれば、複数の薄膜エレメントの数パッチの成長に対して同じトラップ材料が使用できるほど、反応物トラップの表面が大きいことはさらに重要である。上に検討したように、反応物の過剰分は一般に、所望の厚さの薄膜で基体の表面を被覆するために必要な量の4～5倍である。したがって、材料の表面は基体の全表面よりも少なくとも4～5倍大きいものでなければならない。とくに反応装置の生産能力に応じて、表面はたとえば一日中連続動作を可能にするようにもっと大きなものでなければならない。

【0022】反応物トラップの大きな表面積を有する材料のさらなる重大な要素は、材料全体にわたって本質的な圧力差があってはならないことである。この理由で、大きな表面積を有する材料は、気体の自由な流れを可能にして表面反応のために表面に十分な気相成分を提供する流路が与えられなければならない。発生する圧力低下が最小限になる自由流路を達成するさまざまな方法を、図面の実施形態に示す。

【0023】ここで添付の図面に目を転ずると、図1aと図1bでは、反応物トラップ1（以下「アフタバーナ」と呼ぶこともできる）がALD反応装置の実反応空間2の下に置かれていることに留意することができる。反応物トラップは、反応装置の吸込み箱4の内部に互いに平行に置かれた複数のトラッププレート3を含んで成る。トラッププレート3の間には、気体がさらにポンプ

に流れるように形成された流路がある。トラッププレートが大きな表面積を有する適切な材料で作られていると、反応物気体はプレートの内部に拡散し、たとえばガラス基体と反応物蒸気との間の反応空間において起こる反応に似た表面反応のために、反応物を堆積させる。

【0024】反応物トラップを反応ゾーンの後または下に直接配置することによって、過剰反応物のための自由な流れ経路または流路を容易に準備することができる。同様に、反応物トラップからの気体の排出を行うことは、この気体が反応装置の残部圧力と同じ排出ポンプによって生ずる低下した圧力を受けるので、簡単である。

【0025】各反応物パルスが反応空間の中に、続いて反応物トラップ1の中に送られた後に、反応空間は一般に窒素などの不活性または不活性なガスによって一掃される。それから、次の気相パルスが反応空間（および反応トラップ）の中に送り込まれる。斯様に、たとえば塩化アルミニウムパルスの後に、通常は水蒸気パルスが反応空間の中に送り込まれて、塩化アルミニウムを酸化したアルミニウムに変換する。同じ反応が、ALD反応装置内に置かれた基体の表面上と反応物トラップの中で生ずる。基体と同じ反応空間または反応箱の内部に反応物トラップを置くことによって、トラップ材料の表面上でALD（原子層蒸着）反応を達成するために必要な温度レベルと圧力レベルが自動的に得られる。反応物は、トラップの表面上に基体上におけると同様の最終生成物、たとえばATOまたは Al_2O_3 を形成する。

【0026】図2aと図2bの実施形態は、反応物トラップ11が反応装置と同じ反応条件に保たれた異なる容器13の中に置かれていることを除き、上述の実施形態と類似している。トラッププレート12は図1aと図1bにおけるプレートに類似の様式で配置されているが、流路は曲がりくねった経路を提供するように配置されている。この方法で、トラッププレートとの十分な接触時間を提供することができる。反応物トラップ容器は、ALD反応装置の吸込み箱に暗渠（conduct）によって取り付けられている。

【0027】図3aと図3bの実施形態は、トラッププレート22が別個の容器23の中に置かれているという意味では図2と図3の実施形態の組み合わせたものに対応するが、プレートは、それらの間の流路と平行関係に固定されている。プレートはガラスウールで作られている。

【0028】図4aと図4bは、ガラスウール（図4a）などの大きな表面積を有する材料で作られ且つこの材料の中に形成された流路33を有する交換式カートリ

ッジ32を示す。同様の流路35が、図4bにおけるらせん様式に巻かれたグラファイト箔34の隣接層の間に配置されている。これらの層は互いの間隔が約0.1~10mm、好ましくは約0.5~5mmで配置されていることが好ましい。

【0029】図4aと図4bのトラップは、有効使用期間の後には廃棄できるほど安価な材料で作られている。

【0030】図2から図4までのすべての実施形態では、先駆物質トラップの動作は、図1aと図1bの実施形態に関して説明したものに非常に似ている。大きな表面積を有する材料は、実反応ゾーンのものと同様の温度（すなわち先駆物質と基体に応じて、約50乃至600℃、一般には約200乃至500℃）に維持されている。圧力は大気圧にすることができるが、一般には約1~100hPa（mbar）の減少した圧力（すなわち「低圧」）で動作することが好ましい。一掃除去のために使用される不活性なガスは、窒素、またはアルゴンなどの希ガスを含んで成る。

【0031】上記の実施形態は、半導体装置および平面パネル装置におけるあらゆる種類の表面上における薄膜構造の調製にとりわけて関係するものであるが、たとえば気相中の触媒の調製のために使用されるあらゆる化学ガス蒸着に適用できることに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1a】ALD反応装置の吸込み箱の中に反応物トラップを形成するために、多孔性の板を吸込み箱の内部に置く方法を示す上方から見た概略図である。

【図1b】ALD反応装置の吸込み箱の中に反応物トラップを形成するために、多孔性のプレートを吸込み箱の内部に置く方法を示す側面図である。

【図2a】ALD反応装置の吸込み箱に連結された別個の後反応装置の内部におけるプレートの配置を示す図である。

【図2b】ALD反応装置の吸込み箱に連結された別個の後反応装置の内部におけるプレートの配置を示す図2aと同様な図である。

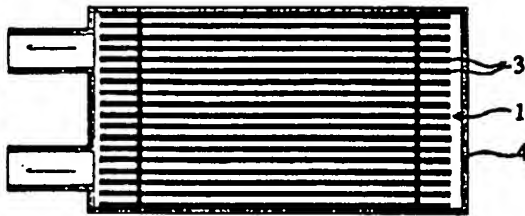
【図3a】プレートがガラスウールのカートリッジに置き換えられた点異なる、図2aに対応する図である。

【図3b】プレートがガラスウールのカートリッジに置き換えられた点異なる、図2bに対応する図である。

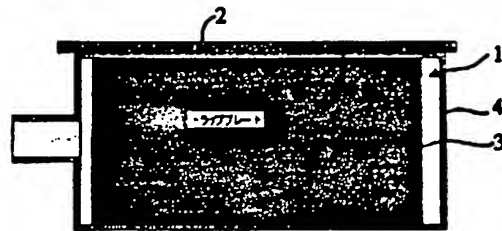
【図4a】ガラスウールで満たされたカートリッジの断面図である。

【図4b】グラファイト箔で満たされたカートリッジの断面図である。

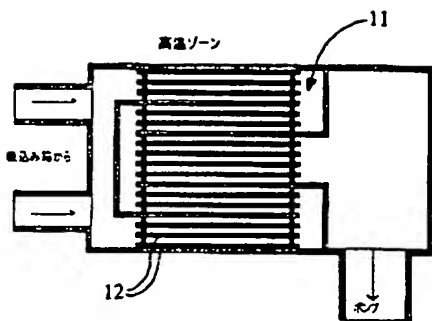
【図1a】



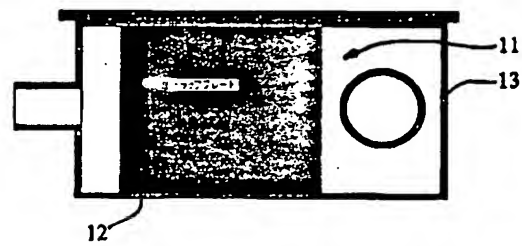
【図1b】



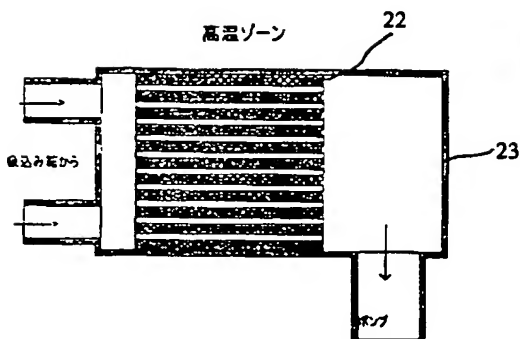
【図2a】



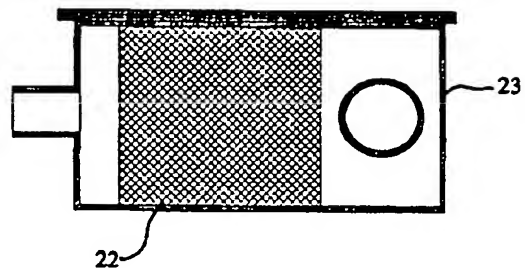
【図2b】



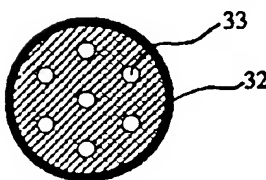
【図3a】



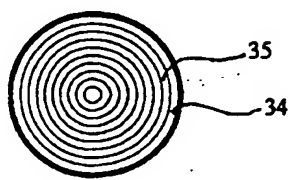
【図3b】



【図4a】



【図4b】



METHOD AND DEVICE FOR REMOVING MATERIAL FROM GAS

Patent Number: JP2001062244
Publication date: 2001-03-13
Inventor(s): LINDFORS SVEN; HYVAERINEN JAAKKO
Applicant(s):: ASM MICROCHEMISTRY OY
Requested Patent: ☐ JP2001062244 (JP01062244)
Application Number: JP20000220782 20000721
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D53/34 ; B01D53/81 ; B01D53/68 ; B01J19/08
EC Classification:
Equivalents: FI991628

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and device for removing material from the gas discharged from a gas phase reactor.

SOLUTION: In the method for removing the material contained in the gas discharged from a ALCVD reaction process, the gas is brought into contact with the material having large surface area and kept in the substantially same condition with usual case in a gas phase reaction process, and the material having large surface area is exposed to surface reaction with the material contained in the gas to form solid reaction product on the surface of the material having large surface area and to remove the material from the gas. The amount of the waste generated at the gas phase process is reduced and the wear of equipment is reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.